

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208674

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	NKM		C 0 8 G 59/68	NKM
59/40	N J J		59/40	N J J
	N J M			N J M
65/18	N Q L		65/18	N Q L
65/32	N Q J		65/32	N Q J
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-17262
(22) 出願日 平成8年(1996)2月2日

(71) 出願人 000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(72) 発明者 赤木 雄
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(72) 発明者 山下 文男
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(72) 発明者 高谷 康雄
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

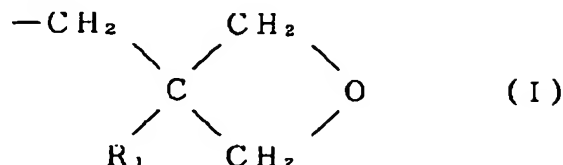
【課題】 貯蔵安定性及び熱硬化性に優れた樹脂組成物。

【解決手段】 (A) オキセタン官能基含有樹脂、(B) ポリエポキシド、(C) 反応性珪素を含有する化合物、及び(D) アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I)

【化1】



(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基を1分子中に平均2個以上含有する樹脂、

(B) ポリエポキシド、

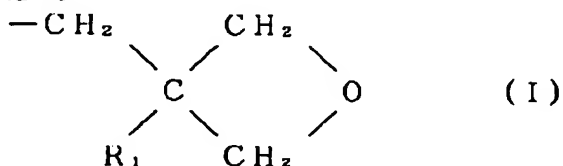
(C) 反応性珪素基を含有する化合物、及び

(D) アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (A)、(B)、(C) 及び (D) 成分の配合割合が、(A) 成分100重量部に対して (B) 成分0.1～100重量部、(C) 成分0.1～100重量部及び (D) 成分0.1～10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 (E) 下記一般式 (I)

【化2】



(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基及びエポキシ基を同一分子内に含有する樹脂、

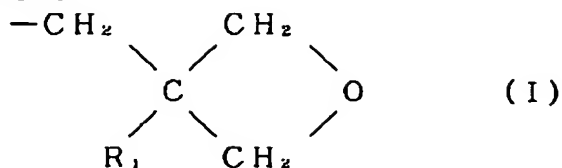
(C) 反応性珪素基を含有する化合物、及び

(D) アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 (E)、(C) 及び (D) 成分の配合割合が、(E) 成分100重量部に対して (C) 成分0.1～100重量部及び (D) 成分0.1～10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項3記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 下記一般式 (I)

【化3】



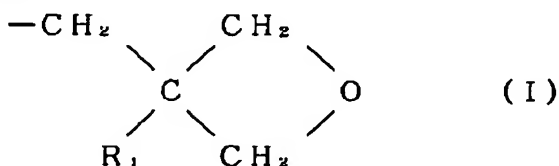
(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基を1分子中に平均2個以上含有する樹脂、

(F) エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂、及び (D) アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 (A)、(F) 及び (D) 成分の配合割合が、(A) 成分100重量部に対して (F) 成分0.1～100重量部及び (D) 成分0.1～10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項5記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 (G) 下記一般式 (I)

【化4】



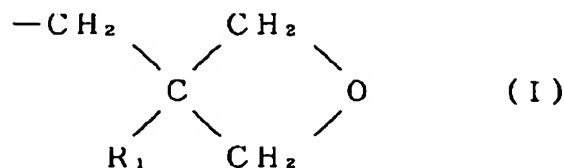
(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂、

(B) ポリエポキシド、及び (D) アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 (G)、(B) 及び (D) 成分の配合割合が、(G) 成分100重量部に対して (B) 成分0.1～100重量部及び (D) 成分0.1～10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項7記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 (H) 下記一般式 (I)

【化5】



(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基、エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 (H)及び(D)成分の配合割合が、(H)成分100重量部に対して(D)成分0.1～10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項9記載の熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来、熱硬化性組成物として、例えば、エポキシ樹脂にオルガノシラン及びアルミニウムキレート触媒を配合してなるエポキシ樹脂系組成物が特開昭56-4625号公報に提示されており公知である。しかしながら、該エポキシ樹脂系組成物は硬化性が十分でないといった欠点がある。

【0003】また、オキセタン化合物を使用した硬化性組成物として特開平6-16804号公報に記載されている。該公報に記載のオキセタン化合物は光によりカチオン重合して硬化する組成物であるが熱では硬化が不十分であり、熱硬化性組成物としては適していなかった。

【0004】

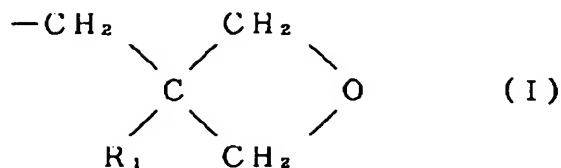
【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱による硬化性が優れ、かつ貯蔵安定性のよい硬化性組成物を開発することを目的としてなされたものである。

【0005】本発明者等は、前記従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた。その結果、熱硬化性塗料組成物として、特定の樹脂組成物を用いることによって、上記従来技術の諸欠点が解消され、目的が達成されることを見出した。本発明は、かかる新たな知見に基づき完成されたものである。

【0006】しかして、本発明によると、(A)下記一般式(I)

【0007】

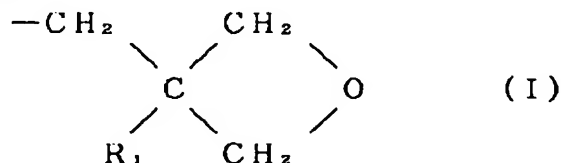
【化6】



【0008】(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基を1分子中に平均2個以上含有する樹脂、(B)ポリエポキシド、(C)反応性珪素基を含有する化合物、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物(以下、このものを「熱硬化性樹脂組成物(1)」と呼ぶ)、(E)下記一般式(I)

【0009】

【化7】



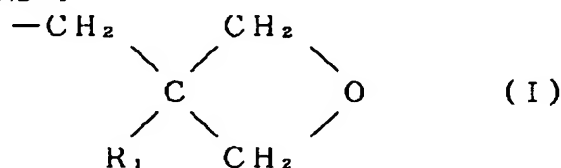
【0010】(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基及びエポキシ基を同一分子内に含有する樹脂、

(C)反応性珪素基を含有する化合物、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物(以下、このものを「熱硬化性樹脂組成物(2)」と呼ぶ)、

(A)下記一般式(I)

【0011】

【化8】

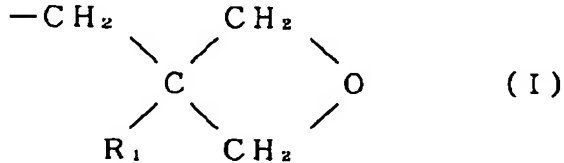


【0012】(式中、R₁ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基を1分子中に平均2個以上含有する樹脂、(F)エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹

脂、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物(以下、このものを「熱硬化性樹脂組成物(3)」と呼ぶ)、(G)下記一般式(I)

【0013】

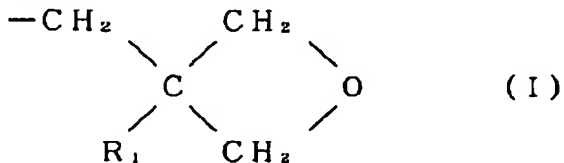
【化9】



【0014】(式中、 R_1 は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1~6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂、(B)ポリエポキシド、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物(以下、このものを「熱硬化性樹脂組成物(4)」と呼ぶ)、並びに(H)下記一般式(I)

【0015】

【化10】



【0016】(式中、 R_1 は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1~6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基を示す)で表わされるオキセタン官能基、エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物(以下、このものを「熱硬化性樹脂組成物(5)」と呼ぶ)が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の熱硬化性樹脂組成物(1)について以下に説明する。

【0018】該熱硬化性樹脂組成物(1)は、(A)一般式(I)で表わされる官能基(以下、このものを「オキセタン官能基」と呼ぶことがある)を含有する樹脂、(B)ポリエポキシド、(C)反応性珪素基を含有する化合物、及び(D)アルミニウム、ジルコニウム、チタ

ニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を含有する組成物である。

【0019】オキセタン官能基含有樹脂(A)：一般式(I)において、 R_1 である「 C_{1-6} のアルキル基」は直鎖状又は分岐状のものであってもよく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル等が挙げられる。「 C_{1-6} のフルオロアルキル基」は上記アルキル基の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換された基であり、例えば、フルオロプロピル、フルオロブチル、トリフルオロプロピル等が挙げられる。「アリール基」としては、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基等が挙げられる。「アラルキル基」としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 R_1 の中でも特にメチル、エチル等の C_{1-4} の低級アルキル基が好ましい。

【0020】該オキセタン官能基は、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合等の酸素を含有する結合又はこれらの1種以上の結合を含む炭化水素基を介してオキセタン官能基含有樹脂(A)の側鎖又は主鎖に結合したものを使用することが好ましい。

【0021】上記したオキセタン官能基含有樹脂(A)は、オキセタン官能基の数が1分子中に平均約2個以上、好ましくは平均約2~10個の範囲であり、またその平均分子量は約300~200,000、好ましくは約500~100,000の範囲が好適である。オキセタン官能基の数が平均約2個未満だと熱硬化性が悪い。また、平均分子量が約300を下回ると硬化性、加工性等が低下し、一方、平均分子量が約200,000を上回ると塗装作業性等が劣るので好ましくない。

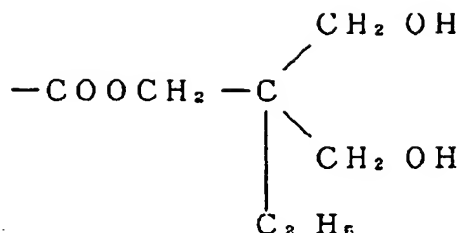
【0022】オキセタン官能基含有樹脂(A)は、1分子中にオキセタン官能基を平均2個以上含有するものであれば、特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂及びこれらの変性樹脂等が包含される。

【0023】上記した樹脂にオキセタン官能基を導入する方法について代表例を以下に例示する。

【0024】①多塩基酸(例えば、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸等)と多価アルコール(例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等)、及び必要に応じて1塩基酸の混合物をエステル化触媒の存在下でエステル化反応させてポリカルボン酸ポリエステル樹脂を製造し、次いで得られた樹脂をトリメチロールプロパン等のトリオール成分でエステル化反応させてポリエステル樹脂中にトリオール成分に由来する下記式

【0025】

【化11】



【0026】の1, 3-ジオール残基をもたせ、続いて該残基と炭酸ジエチルとを反応させて環状ポリカーボネートを有するポリエステル樹脂を製造し、続いてこのものを脱炭酸させたもの。

【0027】②トリメチロールプロパン等の1, 3-トリオールと炭酸ジエチルを反応させて水酸基含有環状カーボネートを製造したのち、脱炭酸して片末端に水酸基及びもう一方の末端にオキセタン官能基を有する3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを製造し、次いで該オキセタンの水酸基と相補的に反応し、かつオキセタン官能基とは実質的に反応しない相補性官能基（例えば、イソシアネート基、メチルエステル基等）を有する樹脂（例えば、イソシアネート基を含有するアクリル樹脂、メチルエステル基を含有するポリエステル樹脂等）を反応させたもの。

【0028】③上記3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンと、相補的に反応する上記官能基及びラジカル重合性不飽和基（アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等）を含有する不飽和モノマーとを反応させ分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端にオキセタン官能基を有する不飽和モノマーを製造し、次いで該不飽和モノマー又はその他のラジカル重合性不飽和モノマー〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のC₁₋₂₄のアルキル又はシクロアルキルエステル類、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基含有不飽和モノマー類、グリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマー類、スチレン等の芳香族化合物類、パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロイソノニルエチル（メタ）アクリレート等の含フッ素不飽和モノマー類、（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類〕とをラジカル（共）重合させたもの。

④上記水酸基含有環状カーボネートと上記相補的に反応する官能基を有する樹脂を反応させて樹脂中に環状カー

ボネートを導入した後、環状カーボネートを脱炭酸してオキセタン官能基に変換したもの。

【0029】⑤上記水酸基含有環状カーボネートと上記相補的に反応する官能基及びラジカル重合性不飽和基を含有する不飽和モノマーとを反応させ、分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端に環状カーボネートを有する不飽和モノマーを製造し、次いで該不飽和モノマー又は上記その他のラジカル重合性不飽和モノマーとをラジカル（共）重合させて（共）重合体中に環状カーボネートを導入し、次いで該環状カーボネートを脱炭酸してオキセタン官能基に変換したもの。

【0030】ポリエポキシド（B）：本発明に用いるポリエポキシド（B）は1分子中にエポキシ基を平均約2個以上、好ましくは平均約2～10個含有する樹脂である。該エポキシ基の数が1分子中に平均約2個を下回ると熱硬化性が低下するので好ましくない。

【0031】また、ポリエポキシド（B）の数平均分子量は、約120～200,000、好ましくは約240～80,000の範囲のものが好ましい。数平均分子量が約120を下回ると塗膜の耐久性等が低下し、一方、数平均分子量が約20,000を越えると塗装作業性が劣るといった欠点があるので好ましくない。

【0032】ポリエポキシド（B）の具体例としては、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有エチレン性不飽和モノマー、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー等の如きエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーと、必要に応じて、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー

（例えば前記水酸基含有アクリル系モノマー）、前記C₁₋₂₄のアルキル（メタ）アクリレート、シクロアルキル（メタ）アクリレート、芳香族ビニルモノマー等のその他のビニルモノマーをラジカル重合反応させて得られる重合体；ジグリシジルエーテル、2-グリシジルフェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、レモネンジオキサイド等のグリシジル基及び脂環式エポキシ基含有化合物；ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ基含有化合物等が包含される。

【0033】前記オキセタン官能基含有樹脂（A）と上記ポリエポキシド（B）との配合割合は、オキセタン官

能基含有樹脂(A)100重量部に対して約0.1~100重量部、好ましくは約1~50重量部の範囲内が好適である。

【0034】反応性珪素基を含有する化合物(C)

反応性珪素基は、珪素原子に直接結合する水酸基及び珪素原子に隣接して加水分解によって水酸基を生じる加水分解性基である。該加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシロキシ基；アセトキシム基、プロピオニルオキシ基等のケトオキシム基等が挙げられる。これらの加水分解性基の中でも、特に、貯蔵安定性及び低温硬化性に優れた効果をもつ炭素数1~3のアルコキシ基が好ましい。

【0035】該化合物(C)は、併用する有機金属化合物(D)との相乗効果によりオキセタン官能基含有樹脂(A)のカチオン重合反応又はカチオンの付加反応を容易にかつ迅速に起こさせるので、低温硬化性に優れるといった特徴がある。

【0036】化合物(C)は、反応性珪素基を含有するものであれば、従来から知られた反応性珪素基含有化合物が使用できるが、特に、反応性珪素基の数が1分子中に平均約1個以上、好ましくは平均約2~300個、及び平均分子量約76~100,000の範囲のものが好適である。該反応性珪素基の数が1分子中に平均約1個を下回ると低温硬化性が低下するので好ましくない。平均分子量が約76を下回るものは入手し難く、一方、約100,000を上回ると相溶性が低下するために硬化性、仕上り外観が低下するので好ましくない。

【0037】化合物(C)としては、例えば、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、プロポキシトリプロピルシラン、ブトキシトリブチルシラン、メトキシトリオクチルシラン、メトキシトリフェニルシラン、メトキシトリベンジルシラン、トリフェニルヒドロキシシラン等の1官能シラン化合物；ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジブチルシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、ジメトキシジラウリルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシジベンジルシラン、メトキシベンジルオキシジプロピルシラン、メトキシ2-エチルヘキシルオキシジプロピルシラン、ジフェニルシランジオール等の2官能シラン化合物；トリメトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリプロポキシプロピルシラン、トリメトキシステアリルシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリメトキシベンジルシラン、メトキシベンジルオキシプロピルシラン、メトキシトリヒドロキシシラン、フェニルトリヒドロキシシラン等の3官能シラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、トリメトキシベンジルオキシシラン、ジメトキシジ2-エチルヘキシルシラン、テトラヒドロキシシラン等の4官能

シラン化合物；上記した3官能シラン化合物及び/又は4官能シラン化合物の低縮合物(約2~20量体)；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルプロピルトリメトキシシラン等の反応性珪素基含有エチレン性不飽和モノマー及び必要に応じて上記その他のラジカル重合性不飽和モノマーとの(共)重合体等が挙げられる。上記した化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。

【0038】化合物(C)の配合割合は、オキセタン官能基含有樹脂(A)100重量部に対して約0.1~100重量部、好ましくは約1~50重量部の範囲が好適である。配合割合が約0.1重量部を下回ると硬化性、加工性等が低下し、約100重量部を上回ると耐薬品性等が低下するので好ましくない。

【0039】有機金属化合物(D)

有機金属化合物(D)は、オキセタン官能基の重合触媒として使用されるものであり、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物である。

【0040】有機金属化合物(D)としては、上記金属のアルコキシド、エステル化物、ハロゲン化物、キレート化物等が包含される。具体的には、例えば、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラエチルジルコネート、テトラプロピルジルコネート、テトラブチルジルコネート、ブチルスズトリメトキシ、ジブチルスズジメトキシ、スズジメトキシ等のアルコキシド類、スズテトラアセテート、ブチルスズトリアセテート、ブチルスズトリオクテート、ブチルスズトリラウレート等のエステル化物類、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化スズ等のハロゲン化物類、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(ブチルアセトアセテート)アルミニウム、プロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセトアセトナト)アルミニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテ

ート)ジルコニウム、モノブチルビス(エチルアセトアセテート)スズアセテート、モノブチルビス(アセチルアセトナト)スズオクテート、ビス(エチルアセトアセテート)スズジアセテート、ブチルビス(アセチルアセトナト)スズオクテート、ビス(アセチルアセトナト)スズジオクテート等のケト・エノール互変異性体のキレート化合物等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。

【0041】有機金属化合物(D)の配合量は、オキセタン官能基含有樹脂(A)100重量部に対して約0.01~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の範囲が好適である。配合割合が約0.01重量部を下回ると硬化性、加工性等が低下し、約10重量部を上回ると貯蔵安定性、硬化物の仕上り外観、黄変性等が低下するので好ましくない。

【0042】本発明の熱硬化性樹脂組成物(2)について以下に説明する。

【0043】該熱硬化性樹脂組成物(2)は(E)上記オキセタン官能基及びエポキシ基を同一分子内に含有する樹脂、(C)成分、及び(D)成分を含有する組成物である。

【0044】オキセタン官能基及びエポキシ基を同一分子内に含有する樹脂(E)：該樹脂(E)中のオキセタン官能基は、1分子中に平均約2個以上、好ましくは平均約2~10個の範囲となる量がよい。該オキセタン官能基の数が1分子中に平均約2個を下回ると熱硬化性が低下するので好ましくない。

【0045】該樹脂(E)中のエポキシ基は、1分子中に平均約2個以上、好ましくは平均約2~10個の範囲となる量がよい。該エポキシ基の数が1分子中に平均約2個を下回ると熱硬化性が低下するので好ましくない。

【0046】また、樹脂(E)は、数平均分子量約300~200,000、好ましくは約500~100,000の範囲のものがよい。数平均分子量が約300を下回ると塗膜の耐久性等が低下し、一方、数平均分子量が約200,000を越えると塗装作業性が劣るといった欠点があるので好ましくない。

【0047】樹脂(E)の種類としては、特に限定されず従来から公知のものを適宜選択して使用することができるが、塗膜の耐候性及び耐久性の点からアクリル系樹脂が好ましい。

【0048】アクリル系樹脂の具体例としては、例えばトリメチロールプロパン等の1,3-トリオールと炭酸ジエチルを反応させて水酸基含有環状カーボネートを製造したのち、脱炭酸して片末端に水酸基及びもう一方の末端にオキセタン官能基を有する3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを製造し、次いで該オキセタンの水酸基と相補的に反応し、かつオキセタン官能基とは実質的に反応しない相補性官能基(例えば、イソシアネート基、メチルエステル基等)及びラジカル重合性不飽

和基(アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等)を含有する不飽和モノマーとを反応させた、分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端にオキセタン官能基を有する不飽和モノマーとグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマー類とを必須モノマー成分とし、該不飽和モノマー又はその他のラジカル重合性不飽和モノマー〔例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC₁₋₂₄のアルキル又はシクロアルキルエステル類、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類、(メタ)アクリル酸等のカルボキシ基含有不飽和モノマー類、スチレン等の芳香族化合物類、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート等の含フッ素不飽和モノマー類、(メタ)アクリルアミド等の重合性アミド類〕とをラジカル共重合させたものが包含される。

【0049】上記のオキセタン官能基及びエポキシ基を同一分子中に含有する樹脂(E)と前記化合物(C)との配合割合は、樹脂(E)100重量部に対して化合物(C)が約0.1~100重量部、好ましくは約1~50重量部の範囲内が好適である。化合物(C)の配合割合が約0.1重量部を下回ると硬化性、加工性が低下し、約100重量部を上回ると耐薬品性が低下するので好ましくない。

【0050】また、有機金属化合物(D)の配合量は、樹脂(E)100重量部に対して約0.01~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の範囲が好適である。配合割合が約0.01重量部を下回ると硬化性、加工性等が低下し、約10重量部を上回ると貯蔵安定性、硬化物の仕上り外観、黄変性等が低下するので好ましくない。

【0051】本発明の熱硬化性樹脂組成物(3)について以下に説明する。

【0052】該熱硬化性樹脂組成物(3)は前記のオキセタン官能基含有樹脂(A)、エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂(F)及び前記有機金属化合物(D)を含有する組成物である。

【0053】エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂(F)：該樹脂(F)はエポキシ基を1分子中に平均約2個以上、好ましくは平均約2~10個の範囲、及び反応性珪素基を1分子中に平均約0.1個以上、好ましくは0.1~5個の範囲で含有するものである。エポキシ基及び反応性珪素基の数が上記範囲を下回ると硬化性が劣るので好ましくない。

【0054】また、樹脂(F)は平均分子量が約300～200,000、好ましくは約500～100,000の範囲が好適である。平均分子量が約300を下回ると加工性、硬化性等が劣り、一方、約200,000を上回ると塗装作業性等が劣るので好ましくない。

【0055】樹脂(F)は、上記した条件を満足するものであれば、特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂及びこれらの変性樹脂等が包含される。

【0056】上記樹脂の代表例としてのアクリル樹脂の具体例としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマー類と、アルコキシシラン基含有不飽和モノマー(例えば、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等)とを必須モノマー成分とし、該不飽和モノマー又はその他のラジカル重合性不飽和モノマー(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の C_{1-24} のアルキル又はシクロアルキルエステル類、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類、(メタ)アクリル酸等のカルボキシ基含有不飽和モノマー類、スチレン等の芳香族化合物類、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロイソニルエチル(メタ)アクリレート等の含フッ素不飽和モノマー類、(メタ)アクリルアミド等の重合性アミド類)とをラジカル共重合させたものが包含される。

【0057】上記樹脂(F)と前記樹脂(A)との配合割合は、樹脂(A)100重量部に対して樹脂(F)が約0.1～100重量部、好ましくは約1～50重量部の範囲内が好適である。樹脂(F)の配合割合が約0.1重量部を下回ると硬化性、加工性が低下し、約100重量部を上回ると耐薬品性が低下するので好ましくない。

【0058】また、有機金属化合物(D)の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して約0.01～10重量部、好ましくは約0.1～5重量部の範囲が好適である。配合割合が約0.01重量部を下回ると硬化性、加工性等が低下し、約10重量部を上回ると貯蔵安定性、硬化物の仕上り外観、黄変性等が低下するので好ましくない。

【0059】本発明の熱硬化性樹脂組成物(4)について以下に説明する。

【0060】該熱硬化性樹脂組成物(4)はオキセタン官能基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂(G)、前記ポリエポキシド(B)及び前記有機金属化合物(D)を含有する組成物である。

【0061】オキセタン官能基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂(G)：該樹脂(G)は上記オキセタン官能基を1分子中に平均約2個以上、好ましくは平均約2～10個の範囲、及び反応性珪素基を1分子中に平均約0.1個以上、好ましくは0.1～5個の範囲で含有するものである。オキセタン官能基及び反応性珪素基の数が上記範囲を下回ると硬化性が劣るので好ましくない。

【0062】また、該樹脂(G)は平均分子量が約300～200,000、好ましくは約500～100,000の範囲が好適である。平均分子量が約300を下回ると加工性、硬化性等が劣り、一方、約200,000を上回ると塗装作業性等が劣るので好ましくない。

【0063】該樹脂(G)は、上記した条件を満足するものであれば、特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂及びこれらの変性樹脂等が包含される。

【0064】上記樹脂の代表例としてアクリル樹脂の製造方法について下記の方法が挙げられる。

【0065】①分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端にオキセタン官能基を有する不飽和モノマー(樹脂(A)③に記載)、アルコキシシラン基含有不飽和モノマー(例えば、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等)及び必要に応じて上記その他のラジカル重合性不飽和モノマーをラジカル共重合させる。

【0066】②分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端に環状カーボネートを有する不飽和モノマー(樹脂(A)⑤に記載)、上記アルコキシシラン基含有不飽和モノマー及び必要に応じて上記その他のラジカル重合性不飽和モノマーをラジカル共重合させて共重合体中に環状カーボネートを導入し、次いで該環状カーボネートを脱炭酸してオキセタン官能基に変換したものの。

【0067】上記樹脂(G)と前記ポリエポキシド(B)との配合割合は、樹脂(G)100重量部に対してポリエポキシド(B)が約0.1～100重量部、好ましくは約1～50重量部の範囲内が好適である。

【0068】また、有機金属化合物(D)の配合量は、樹脂(G)100重量部に対して約0.01～10重量部、好ましくは約0.1～5重量部の範囲が好適である。配合割合が約0.01重量部を下回ると硬化性、加工性等が低下し、約10重量部を上回ると貯蔵安定性、

硬化物の仕上り外観、黄変性等が低下するので好ましくない。

【0069】本発明の熱硬化性樹脂組成物(5)について以下に説明する。

【0070】該熱硬化性樹脂組成物(5)はオキセタン官能基、エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂(H)及び前記有機金属化合物(D)を含有する組成物である。

【0071】オキセタン官能基、エポキシ基及び反応性珪素基を同一分子内に含有する樹脂(H)：該樹脂(H)は上記オキセタン官能基を1分子中に平均約2個以上、好ましくは約2～10個の範囲内、エポキシ基を1分子中に平均約2個以上、好ましくは約2～10個の範囲内及び反応性珪素基を1分子中に平均約0.1個以上、好ましくは約0.1～5個の範囲内で含有する樹脂である。

【0072】また、該樹脂(H)は平均分子量が約300～200,000、好ましくは約500～100,000の範囲が好適である。平均分子量が約300を下回ると加工性、硬化性等が劣り、一方、約200,000を上回ると塗装作業性等が劣るので好ましくない。

【0073】該樹脂(H)は、上記した条件を満足するものであれば、特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂及びこれらの変性樹脂等が包含される。

【0074】上記樹脂の代表例としてアクリル樹脂の製造方法について下記の方法が挙げられる。

【0075】①分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端にオキセタン官能基を有する不飽和モノマー(樹脂(A)③に記載)、アルコキシシラン基含有不飽和モノマー(例えば、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等)、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジリエーテル等のグリシジル基含有エチレン性不飽和モノマーないしは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーを必須モノマー成分とし、必要に応じて上記その他のラジカル重合性不飽和モノマーをラジカル共重合させる。

【0076】②分子の片末端にラジカル重合性不飽和基及びもう一方の末端に環状カーボネートを有する不飽和モノマー(樹脂(A)⑤に記載)、上記アルコキシシラン基含有不飽和モノマー、上記エポキシ基含有不飽和モノマー及び必要に応じて上記その他のラジカル重合性不飽和モノマーをラジカル共重合させて共重合体中に環状カーボネートを導入し、次いで該環状カーボネートを脱

炭酸してオキセタン官能基に変換したもの。

【0077】有機金属化合物(D)の配合量は、樹脂(H)100重量部に対して約0.01～10重量部、好ましくは約0.1～5重量部の範囲が好適である。配合割合が約0.01重量部を下回ると硬化性、加工性等が低下し、約10重量部を上回ると貯蔵安定性、硬化物の仕上り外観、黄変性等が低下するので好ましくない。本発明において、上記熱硬化性組成物(1)～(5)は有機溶剤に溶解もしくは分散して使用することが好ましい。該有機溶剤としては、(A)～(H)成分と実質的に反応しないものが使用され、具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール系等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。

【0078】有機溶剤の配合割合は、特に制限されず必要に応じて使用すればよいが、通常、熱硬化性組成物(1)～(5)の固形分が約1～95重量%、好ましくは約10～90重量%の範囲が好適である。

【0079】本発明において、上記熱硬化性組成物の成分以外に、モノオキセタン化合物を配合することができる。その配合量は熱硬化性組成物の硬化性成分100重量部に対して30重量部以下で使用することが好ましい。

【0080】本発明において、更に、必要に応じて、着色剤、充填剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、流動性調整剤、ポリエポキシド、ポリオール及びその他の添加剤が配合できる。

【0081】本発明の熱硬化性組成物は、例えば、約40℃～250℃の温度で約30秒～120分間の加熱で硬化できる。また、特に用途は限定されことなく広範囲のものから選択して、例えば、塗料、印刷、着色剤等の分野に適用することができる。

【0082】本発明の硬化は、上記した熱硬化性組成物を有機溶媒に溶解もしくは分散させてなる有機溶媒を、基材に塗布、印刷した後、加熱して硬化させる。

【0083】該基材としては、有機溶剤によって溶解したり、また60℃程度の加熱によって溶解、変質しないものであれば、特に制限はなく、従来から使用されているものを選択して使用することができる。具体的には、処理又は未処理の金属、プラスチック、紙、繊維、これらのものに塗装を施した板状、型のもの等が挙げられる。

【0084】基材に塗布、印刷する方法としては、例えば、スプレー塗装、刷毛塗装、ローラー塗装、浸漬塗装、スクリーン印刷等の通常の塗装又は印刷手段を用いることができる。乾燥膜厚は約1～100ミクロンの範囲が好ましい。

【0085】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。「部」及び「%」はそれぞれ重量基準である。

【0086】製造例1～10

攪拌機、冷却器及び滴下ロートを取り付けた3L 4つ口フラスコにキシレン350部及びn-ブタノール100部を加え、100℃に加熱した後、滴下ロートから表1に示すモノマー混合液にアゾビスイソブチロニトリル15部を溶解させた溶液を3時間かけて滴下した。滴下

後、30分間エージングを行い、続いてアゾビスジメチルバレロニトリル5部を50部のキシレンに溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間エージングを行い、樹脂固形分50%の樹脂溶液（イ）～（ヌ）を得た。得られた樹脂のGPC測定による数平均分子量及び1分子中の官能基の個数を併せて表1に示す。

【0087】

【表1】

表1

		製 造 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー組成	3-メタクリロキシメチル-3-エチルオキシセタン	50			50		50	50		50	50
	3-アクリロキシメチル-3-エチルオキシセタン								50		
	グリシジルメタクリレート		50		25	50		25	25		
	メチルグリシジルメタクリレート										25
	3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート									25	
	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			50		60	25	25	25	25	25
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	100	100	100	100	100		100	100	100	100
	n-ブチルメタクリレート	100	100	100	75	50	75	50	50	50	50
	n-ブチルアクリレート	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
生成樹脂名称		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)
特 徴 値	数平均分子量	10,000	9,800	9,800	11,000	9,900	10,000	9,700	9,800	9,800	9,800
	オキシセタン官能基個数	5.4	—	—	5.4	—	5.4	5.4	5.9	5.4	5.4
	エポキシ基個数	—	7.0	—	3.5	7.0	—	3.5	3.5	2.6	3.2
	反応性官能基個数	—	—	4.0	—	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

【0088】実施例1～11及び比較例1～2

表2に記載の配合（固形分）で実施例1～11及び比較例1～2の熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0089】表2における成分（D）の種類は次の意味を示す。

【0090】

- ①：トリスアセチルアセトナトアルミニウム
 ②：テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム
 ③：ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタネート
 ④：ブチルビス（エチルアセトアセテート）スズアセテート
 ⑤：HSbF₆

表2において貯蔵安定性及び硬化被膜の性能は次の意味を示す。

【0091】貯蔵安定性：マヨネーズ瓶に試料を充填し密閉状態で40℃で30日間放置した後、試料の状態を調べた。○は増粘がなく良好なもの、但し、*は1時間

での結果である。

【0092】硬化被膜の性能：

外観

試料をガラス板に乾燥膜厚が約30ミクロンになるように流し塗りを行い、次いで表1に記載の加熱条件で硬化を行って硬化被膜を得た。

【0093】硬化被膜を目視で観察し、被膜の透明性、光沢、平滑性を調べた。○は良好なもの。

【0094】ゲル分率

上記の条件で得た硬化被膜をガラス板から剥がしとり300メッシュのステンレススチール製の網状容器に入れソックスレー抽出器でアセトン溶媒を用いて還流温度で2時間抽出を行った後、（抽出した後の被膜重量／抽出する前の被膜の重量）×100の式でゲル分率を求めた。

【0095】

【発明の効果】本発明の熱硬化性組成物は、組成物の貯蔵温度（室温20℃程度）では全く反応しないが、被膜にした際に40℃程度の温度を加えることによって反応

ものが、オキシタン官能基及びエポキシ基のカチオン重合反応又はカチオンの付加反応を促進させる硬化触媒として作用するものと推察される。

【表2】

表2

			実 施 例											比 較 例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
配 合	(A) 成分	種類	(イ)		(イ)									(イ)	
		量 (部)	100		100									100	
	(B) 成分	種類	(ロ)			(ロ)									
		量 (部)	50			50									
	(C) 成分	種類	(ハ)	(ハ)										(ハ)	
		量 (部)	50	50										33	
	(D) 成分	種類	①	①	①	①	①	②	③	④	①	①	①	①	⑤
		量 (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(E) 成分	種類		(ニ)											
		量 (部)		100											
(F) 成分	種類			(ホ)											
	量 (部)			50											
(G) 成分	種類			(ヘ)											
	量 (部)			100											
(H) 成分	種類				(ト)	(ト)	(ト)		(ト)	(チ)	(リ)	(ヌ)		(ト)	
	量 (部)					100	100	100	100	100	100	100		100	
性 能	貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	*ゲル化
	硬化条件	℃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		時間	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒	90秒
	被膜外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	チヂミ
ゲル分率 (%)			91	90	92	91	95	93	94	93	95	99	97	70	99

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C O S G 77/42	N U K		C O S G 77/42	N U K
C O S L 101/06	L T B		C O S L 101/06	L T B
C O 9 D 4/06	P D Q		C O 9 D 4/06	P D Q
163/00	P J S		163/00	P J S
171/00	P L Q		171/00	P L Q
183/04	P M U		183/04	P M U

(72) 発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内